

Partial Translation of
JP 2001-250681 A

5 Publication Date: September 14, 2001

Application No.: 2000-57328

Filing Date: March 2, 2000

Applicant: TDK CORPORATION

10 Inventor: Yoshihiko YANO

Title of the Invention: MANUFACTURING METHOD AND APPARATUS
FOR A SULFIDE LIGHT-EMITTING LAYER

15 *(Page 2, left column, lines 1 - 24)*

[CLAIMS]

[Claim 1] A manufacturing method for a sulfide light-emitting layer, in which a vapor deposition method is used to form the layer,

20 wherein at least an aluminum evaporation source and an alkaline earth sulfide evaporation source that are provided in a vacuum layer are used, a hydrogen sulfide gas being introduced into the vacuum layer, a luminescent center being added to the alkaline earth sulfide evaporation source, and

25 the manufacturing method comprises the steps of:
allowing materials to evaporate from the evaporation sources, respectively, the materials being aluminum and an alkaline earth sulfide; and

30 allowing the materials to be combined with hydrogen sulfide when the materials are deposited on a substrate.

[Claim 2] The manufacturing method according to claim 1, wherein the alkaline earth sulfide is barium sulfide.

[Claim 3] The manufacturing method according to claim 1 or 2, wherein the layer is formed with a temperature of the substrate set
35 to 100°C or higher.

[Claim 4] The manufacturing method according to any one of claims 1 to 3,

wherein the substrate is rotated during film formation.

[Claim 5] A manufacturing apparatus for a sulfide light-emitting layer, comprising a vacuum bath into which a hydrogen sulfide gas can be introduced, the vacuum bath containing at least:

5 a resistance heating evaporation source for allowing aluminum to evaporate;

an electron beam evaporation source for allowing an alkaline earth sulfide to evaporate;

10 a substrate on which materials that have evaporated from the evaporation sources are deposited; and

a heating unit for heating the substrate to a temperature of 100°C or higher.

15 *(Page 3, right column, line 41 – page 4, left column, line 6)*

[0019] Preferably, in the light-emitting layer formed according to the present invention, Eu is added as a luminescent center with respect to a thioaluminate-based material, particularly, a barium thioaluminate-based material. That is, preferably, a light-emitting layer is formed in the atmosphere of a H₂S gas using as source materials an Al metal and BaS to which Eu is added.

[0020] The evaporation method or the evaporation source can be a known method or evaporation source such as by the use of EB (electron beam), resistance heating, a laser, a K-cell (Knudsen cell) or the like. In the present invention, a K-cell is defined as one type of a resistance heating evaporation source. Among the above, preferably, resistance heating and a K-cell are used for the evaporation of Al, and EB is used for the evaporation of an alkaline earth sulfide. The speed at which each of the materials evaporates varies depending on the composition of a desired film to be formed, and is about 1 to 10 nm per second for Al and about 5 to 50 nm per second for an alkaline earth sulfide.

35 *(Page 4, right column, line 27 – page 5, left column, line 11)*

[0030] FIG. 1 shows as an example a configuration of the apparatus for forming a light-emitting layer according to the present invention. In the figure, a substrate 12 on which a light-emitting layer is to be formed, a K-cell 14 that serves as an aluminum evaporation source, and an EB evaporation source 15 that serves as a zinc sulfide evaporation source are provided within a vacuum layer 11. The vacuum bath 11 has an evacuating port 11a, and the degree of vacuum within the vacuum bath 11 can be regulated to a predetermined level by evacuation from the evacuating port 11a. The vacuum bath 11 also has a raw material gas introducing port 11b for introducing a hydrogen sulfide gas (H_2S).

[0031] The substrate 12 is fixed to a substrate holder 12a. While maintaining the degree of vacuum within the vacuum bath 11, a fixing shaft 12b of the substrate holder 12a is fixed rotatably from the outside by a rotary shaft fixing unit that is not shown. Further, the fixing shaft 12b can be rotated as required at a predetermined rotational speed by a rotating unit that is not shown. Further, a heating unit 13 formed of a heater wire or the like is in contact with the substrate holder 12a and fixed thereto so as to allow the substrate to be heated to and held at a desired temperature.

[0032] In the K-cell 14 that serves as an aluminum evaporation source, an Al metal material 14a as an evaporation material is stored. The K-cell 14 is heated by a heating unit that is not shown, and allows a metal material to evaporate at a desired speed. The EB (electron beam) evaporation source 15 that serves as an alkaline earth sulfide evaporation unit includes a "melting pot" 50 and an electron gun 51. An alkaline earth sulfide 15a to which a luminescent center is added is stored in the "melting pot" 50. The electron gun 51 houses a filament 51a for electron release. An alternating current power supply 52 and a bias power supply 53 are connected to the electron gun 51.

[0033] By using an apparatus with the above-described configuration, vapor of an aluminum material that has evaporated from the K-cell 14, vapor of an alkaline earth sulfide that has evaporated from the EB evaporation source 15, and a hydrogen sulfide gas introduced into the vacuum bath 11 are deposited on the substrate 12 and combined, and thus a light-emitting layer is formed. In this case, by rotating the substrate 12 as required, the light-emitting layer can be deposited so that its composition and distribution of a film thickness can be more uniform.

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-250681

(P2001-250681A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)IntCl'	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	A 4 H 0 0 1
11/64	C P C	11/64	C P C 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	D
14/24		14/24	R
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-57328(P2000-57328)

(22)出願日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

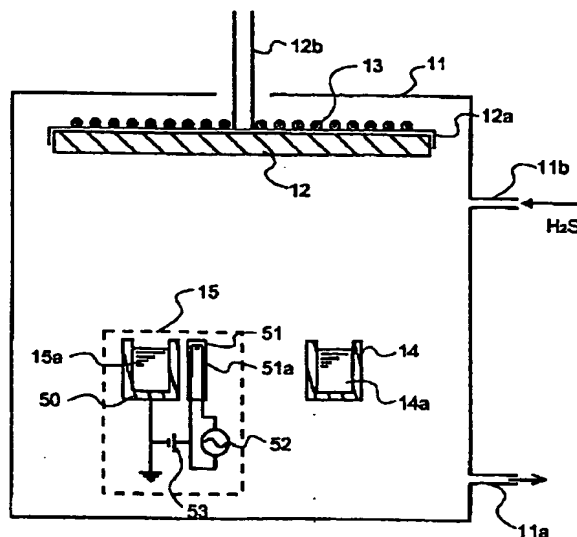
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物発光層の製造方法および製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 不純物が少なく、発光中心の添加量を実用レベルで制御できるチオアルミネート系発光層の製造方法、および製造装置を提供する。

【解決手段】 蒸着法により形成する硫化物発光層の製造方法であって、硫化水素ガスを導入した真空層内に、少なくともアルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを有し、これらの蒸発源の各々からアルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素とを結合させて硫化物発光層を得る硫化物発光層の製造方法、および製造装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸着法により形成する硫化物発光層の製造方法であって、

硫化水素ガスを導入した真空層内に、少なくともアルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを有し、

これらの蒸発源の各々からアルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素とを結合させて硫化物発光層を得る硫化物発光層の製造方法。

【請求項2】 前記アルカリ土類硫化物は、硫化バリウムである請求項1の硫化物発光層の製造方法。

【請求項3】 基板温度を100℃以上として硫化物発光層を形成する請求項1または2の硫化物発光層の製造方法。

【請求項4】 成膜時に基板を回転させる請求項1～3のいずれかの硫化物発光層の製造方法。

【請求項5】 硫化水素ガスを導入可能な真空槽と、この真空槽内に少なくともアルミニウムを蒸発させるための抵抗加熱蒸発源と、アルカリ土類硫化物を蒸発させるためのエレクトロンビーム蒸発源と、

これらの蒸発源から蒸発した材料が堆積する基板と、前記基板の温度を100℃以上に加熱する加熱手段とを有する硫化物発光層の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機EL素子等に用いられる硫化物発光層の製造方法に関し、特に発光層中の不純物が少なく、硫黄の組成制御性に優れ、発光輝度が高い硫化物発光層の製造方法、および製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガニ添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは図2に示すような薄膜の絶縁層2、4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図2において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当と

されている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。特に、青色は、SrS:Ceを用いて、比較的高輝度が得られてはいるが、フルカラーディスプレイ用の青色としては、輝度が不足し、色度も緑側にシフトしているため、さらにより青色発光層の開発が望まれている。

【0005】これらの課題を解決するため、特開平7-122364号公報、特開平8-134440号公報、信学技報EID98-113、19-24ページ、およびJpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-L1292に述べられているように、SrGa₂S₄:Ce、CaGa₂S₄:Ceや、BaAl₂S₄:Eu等のチオガレートまたはチオアルミネート系の青色蛍光体が開発されている。これら、チオガレート系蛍光体では、色純度の点では問題ないが、輝度が低く、特に多元組成であるため、組成の均一な薄膜を得難い。組成制御性の悪さによる結晶性の悪さ、イオウ抜けによる欠陥の発生、不純物の混入などによって、高品質の薄膜が得られず、そのため輝度が上がらないと考えられている。特に、チオアルミネートは組成制御性に困難を極める。

【0006】チオアルミネート系の薄膜の作成は、特開平8-134440号公報に述べられているように、例えば得ようとするBaAl₂S₄:Eu薄膜と同組成のターゲットを作成し、スパッタリングにより発光層を得る方法、Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-L1292に述べられているように、BaS:EuとAl₂S₃2つのペレットを作製し、二源パルス電子ビーム蒸着法によりBaAl₂S₄:Euを得る方法がある。

【0007】しかしながら、上記の方法では、ペレット、あるいは化合物のターゲットを作製する際、いずれもAl₂S₃を合成する必要がある。しかし、Al₂S₃は空気中で不安定であり、酸素、湿度等によりH₂O等の汚染物質を含有する恐れがある。また、Al₂S₃中のイオウ分が蒸発し、化学量論組成のAl₂S₃を得ることは不可能に近い。さらに、Al₂S₃ペレットをEBで蒸発させると、ペレットの熔融、スプラッシュ等が発生したり、Al₂S₃中のイオウ分が先に蒸発してしまい、イオウ不足の薄膜となってしまう。

【0008】また、特開平7-122364号公報には、アルミネートだけではなく、SrIn₂S₄:Eu発光層を得る方法として、MBE法により、H₂Sガスを導入した真空槽でSr金属、In金属およびEuCl₃を源として蒸発させて、基板上に、SrIn₂S₄:Eu発光層を形成する方法が記載されている。しかしな

10

20

30

40

50

がら、この方法では、母体材料 (SrIn_2S_4) の金属と発光中心物質 (Eu) の各々の源を制御して、発光中心の量を正確に制御することは極めて困難である。例えば、 Sr と In のモル比を 1 : 1 に制御し、 H_2S による硫化反応を起こさせ、かつ Eu を母体材料とのモル比で 99.5 : 0.1 とし、かつ Ce の 0.1 の量のパラツキを 5% 以下にすることは、現状の蒸発プロセスでは不可能である。ちなみに、 LSI の電極として用いられる Al 電極では、比較的蒸着源が安定していても、蒸着プロセスにおける Al 薄膜の膜厚のパラツキは約 5% である。このことから、 Eu の濃度を精度 5% 以下に制御することが極めて困難であることがわかる。

【0009】従って、以上のような蒸着方法では、不純物が少なく、発光中心の添加量を実用レベルで制御することが困難であり、実用的な発光層を得ることが困難であった。

【0010】このように、チオアルミネート薄膜の組成制御は非常に難しく、一定組成でかつ不純物の少ない発光層を得ることが極めて困難であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、不純物が少なく、発光中心の添加量を実用レベルで制御できるチオアルミネート系発光層の製造方法、および製造装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (5) のいずれかの構成により達成される。

(1) 蒸着法により形成する硫化物発光層の製造方法であって、硫化水素ガスを導入した真空層内に、少なくともアルミニウム蒸発源と、発光中心が添加されたアルカリ土類硫化物蒸発源とを有し、これらの蒸発源の各々からアルミニウムおよびアルカリ土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素とを結合させて硫化物発光層を得る硫化物発光層の製造方法。

(2) 前記アルカリ土類硫化物は、硫化バリウムである上記 (1) の硫化物発光層の製造方法。

(3) 基板温度を 100°C 以上として硫化物発光層を形成する上記 (1) または (2) の硫化物発光層の製造方法。

(4) 成膜時に基板を回転させる上記 (1) ~ (3) のいずれかの硫化物発光層の製造方法。

(5) 硫化水素ガスを導入可能な真空槽と、この真空槽内に少なくともアルミニウムを蒸発させるための抵抗加熱蒸発源と、アルカリ土類硫化物を蒸発させるためのエレクトロンビーム蒸発源と、これらの蒸発源から蒸発した材料が堆積する基板と、前記基板の温度を 100°C 以上に加熱する加熱手段とを有する硫化物発光層の製造装置。

【0013】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は、蒸着法により、チオアルミネートを主成分とした母体材料からなる発光層を蒸着で形成するための製造方法であって、高純度化が可能で安定した成膜速度が得られる Al 金属と発光中心物質が添加されたアルカリ土類硫化物とを蒸発源として共蒸着する方法およびこれを用いる装置を特徴とする。

【0014】ここで、金属 Al は金属の精錬法により高純度のものが得られ、本発明では、この高純度の Al を基板上で直接硫化して、チオアルミネートを合成するため、不純物の混入が極めて少ない薄膜が得られる。

【0015】硫化のイオウ供給源としては、硫化水素ガス (H_2S) を用い、 Al 金属、アルカリ土類硫化物を基板上で反応させてチオアルミネート薄膜を得る。

【0016】ここで、アルカリ土類硫化物とは、 MS ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ および Ra) で表される化合物であり、これらのアルカリ土類硫化物のなかでも硫化バリウム (BaS)、硫化ストロンチウム (SrS)、硫化カルシウム (CaS) 等が好ましく、特に硫化バリウム (BaS) が好ましい。これらの硫化物は、化学量論組成に対し、10% 程度偏倚していてもよいが、アルカリ硫化物に発光中心を加えて、ペレットを作製するときの発光中心の添加量の精度を上げるためにはできるだけ化学量論組成に近いことが好ましい。

【0017】このアルカリ土類硫化物には、発光中心を加える。アルカリ土類硫化物には、数 mol% 以下の発光中心を均一に添加することが可能で、これを用いたペレット、粉体、圧粉体、固まりなどを蒸発させる。発光中心物質は、アルカリ土類硫化物とともに蒸発して基板上に達し、チオアルミネート系発光層中に微量の発光中心を制御性よく添加できる。すなわちアルカリ土類硫化物是不純物物質 (発光中心) のキャリアーとしての働きを有し、チオアルミネート中へ 1 mol% 以下の発光中心を精度よく、均一に添加することができる。

【0018】発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、 Ce 、 Eu などの希土類、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Bi 、 Ag などを金属、フッ化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

【0019】本発明により形成される発光層は、チオアルミネート系材料、特にバリウムチオアルミネート系材料に対して発光中心として Eu を添加したものが好ましい。すなわち、 H_2S ガス雰囲気中で、 Al 金属と、 Eu を添加した BaS を源として発光層を形成することが好ましい。

【0020】蒸発方法、蒸発源には、 EB (エレクトロンビーム)、抵抗加熱、レーザー、 K -セル (クヌーセンセル (Knudsen Cell)) など公知の方法、蒸発源によればよい。なお、本発明では K -セルは抵抗加熱蒸発源

の一種とする。特に、Alは抵抗加熱およびK-セルによるものが好ましく、アルカリ土類硫化物は、EBによる蒸発が好ましい。各材料の蒸発速度は、成膜しようとする膜の組成により異なるが、Al:1~10nm/sec、アルカリ土類硫化物:5~50nm/sec程度である。

【0021】蒸着中の基板温度は、100℃~1000℃、好ましくは、350℃~800℃さらに好ましくは、450℃~700℃とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生する。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、250℃付近または、それ以下で薄膜を形成する場合、成膜後のアニール処理を行うことがこの好ましい。アニール温度は、好ましくは600℃~1000℃、特に800℃~900℃である。

【0022】本発明では、チオアルミネートの組成制御が可能となるばかりか、チオアルミネートの結晶性も向上する。チオアルミネート薄膜、例えばBaAl₂S₄のBa、AlとSがそれぞれ1:2:1に容易に制御可能となるため、結晶性が高くなるのと同時に、基板表面でのS、Al、Ba、Al₂S₄、BaSおよびこれらのクラスターの表面拡散により、それぞれの元素が安定な結晶サイトに位置してゆくため、高結晶性の薄膜が得られる。特にEL素子は、高電界の下での発光現象であるため、高輝度の蛍光体薄膜を得るためには、母体材料の結晶性を高める必要がある。本発明によれば、容易に結晶化が可能となる。また必要により、S等のガスを導入してもよい。

【0023】形成された硫化物蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性をあげるためには、できるだけ基板温度高温にする。また、薄膜形成後の真空中、N₂中、Ar中、S蒸気中、H₂S中などでのアニールも効果的である。

【0024】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100~1000nm、特に150~700nm程度である。

【0025】蒸着時の圧力は好ましくは 1.33×10^{-4} ~ 1.33×10^{-1} Pa (1×10^{-6} ~ 1×10^{-3} Torr)である。特に硫化を促進するために、H₂Sガス導入量を調整して 6.65×10^{-3} ~ 6.65×10^{-2} Pa (5×10^{-5} ~ 5×10^{-4} Torr)とするとよい。圧力がこれより高くなると、Eガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。硫化水素の導入量としては、真空系の能力にもよるが5~200SCCM、特に10~30SCCMが好ましい。

【0026】また、必要により蒸着時に基板を移動、ま

たは回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のパラツキが少なくなる。

【0027】基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは10回/min以上、より好ましくは10~50回/min、特に10~30回/min程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

【0028】抵抗加熱またはK-セル蒸発源の“るつぽ”ないしポートは蒸着される材料と容易に化学反応せず、所定の温度に耐えうるものが好ましく、例えばパイロリティックボロンナイトライド(PBN)、アルミナ、マグネシア等のセラミックス、石英等が挙げられ、特にPBN等が好ましい。

【0029】蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタングステンヒータ、シースヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは100~1400℃程度、温度制御の精度は、1000℃で±1℃、好ましくは±0.5℃程度である。

【0030】本発明の発光層を形成するための装置の構成例を図1に示す。図において、真空槽11内には、発光層が形成される基板12と、アルミニウム蒸発源となるK-セル14、および硫化亜鉛蒸発源となるEB蒸発源15が配置されている。真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度にできるようになっている。また、この真空槽11は、硫化水素ガス(H₂S)を導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0031】基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能なようになっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

【0032】アルミニウム蒸発源となるK-セル14には、蒸発材料となるAl金属材料14aが納められている。このK-セル14は、図示しない加熱手段により加熱され、所望の蒸発速度で金属材料を蒸発させるようになっている。アルカリ土類硫化物蒸発手段となるEB(エレクトロンビーム)蒸発源15は、発光中心の添加

10

20

30

40

50

されたアルカリ土類硫化物15aが納められる”るつぼ”50と電子放出用のフィラメント51aを内蔵した電子銃51とを有する。この電子銃51には、交流電源52およびバイアス電源53が接続されている。

【0033】このような装置を用い、K-セル14から蒸発させたアルミニウム材料の蒸気と、EB蒸発源15から蒸発させたアルカリ土類硫化物蒸気と、真空槽11内に導入された硫化水素ガスとを基板12上に堆積、結合させ、発光層が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができる。

【0034】以上述べたように、本発明の蒸着による製造方法、製造装置によると、高輝度に発光する蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0035】本発明の発光層3を用いて無機EL素子を得るには、例えば、図2に示すような構造とすればよい。基板1、電極5、6、厚膜絶縁層2、薄膜絶縁層4のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0036】図2は本発明の発光層を用いた無機EL素子の構造を示す一部断面斜視図である。図2において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に厚膜の第1の絶縁層(厚膜誘電体層)2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層(薄膜誘電体層)4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0037】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、およびEL発光層の形成温度、EL素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が600℃以上、好ましくは700℃以上、特に800℃以上の基板を用い、その上に形成されるEL素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ(Al_2O_3)、フォルステライト($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(SiN)、炭化シリコン($SiC+BeO$)等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも1000℃程度以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0038】また、このほか、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基

板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【0039】誘電体厚膜材料(第1の絶縁層)としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

【0040】例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

【0041】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot cm$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon=100 \sim 10000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu m$ が特に好ましい。

【0042】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu m$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0043】印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0044】薄膜絶縁層(第2の絶縁層)の構成材料としては、例えば酸化シリコン(SiO_2)、窒化シリコン(SiN)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、チタン酸鉛($PbTiO_3$)、PZT、ジルコニア(ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド($SiON$)、アルミナ(Al_2O_3)、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 nm$ 、特に $100 \sim 500 nm$ 程度である。

【0045】電極(下部電極)は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温度にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0046】また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、 ZnO 、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚してい

てもよい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn₂O₃に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0047】また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン(p-Si)であっても、アモルファス(a-Si)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0048】電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

【0049】これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板

上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0050】電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、1Ω・cm以下、特に0.003～0.1Ω・cmである。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは50～200nm、特に100～1000nm程度である。

【0051】以上、本発明の発光層を無機EL素子に応用する場合について説明したが、本発明の発光層を用いることが可能な素子であれば他の形態の素子、ディスプレイに

30 レイに応用することも可能である。

【0052】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】図1に本発明の製造方法に用いることができる蒸着装置の一例を示す。Ceを5mol%添加したBaSペレットを入れたEB源15、金属Alを入れたKセル14を真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、150℃に加熱し、回転させた基板上にBaAl₂S₄:Eu層を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、BaAl₂S₄の成膜速度で1nm/secになるように調節し、かつBaS:Alのモル比が1:2となるように調節した。このときH₂Sガスを20sccm導入した。薄膜形成後900℃の真空中で10分間アニー

ルした。

【0053】BaAl₂S₄:Eu薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でBa:Al:S:Eu=12.3:25.1:50.0:0.65であった。

【0054】さらにこの発光層を用いたEL素子を作製した。電極に1KHzのパルス幅50μsの電界を印加することにより、300cd/m²の発光輝度が再現良く得られた。

【0055】＜実施例2＞実施例1において、アルカリ土類硫化物として、BaSに代えてSrSおよびCaSを用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。

【0056】以上のように本発明によれば、チオアルミネート系薄膜の組成制御が再現よく行われ、蛍光体薄膜の母体材料である硫化物のイオウ不足と不純物の混入を解決し、輝度の高い発光層が得られることがわかる。このような薄膜を用いたEL素子は、発光特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大

30 さい。

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、チオアルミネート系薄膜の組成制御が再現よく、イオウ不足と不純物の混入を抑制した硫化物薄膜が得られるため、発光輝度、効率、色紙度に優れた発光層の製造方法、および製造装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

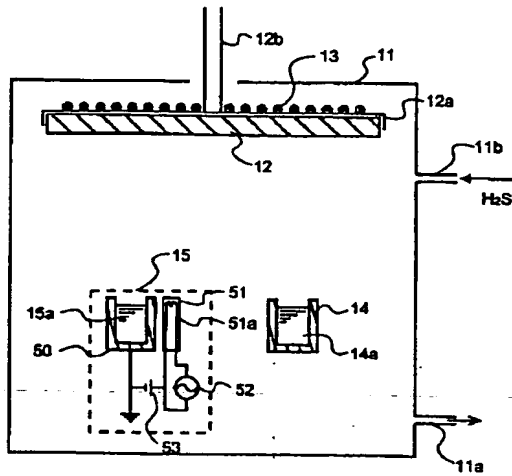
【図1】本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の方法、装置により製造可能な無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

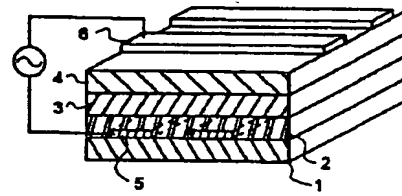
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 第1の絶縁層(誘電体層) |
| 3 | 蛍光体薄膜(発光層) |
| 4 | 第2の絶縁層(誘電体層) |
| 5 | 下部電極 |
| 6 | 上部電極(透明電極) |
| 11 | 真空槽 |
| 12 | 基板 |
| 13 | 加熱手段 |
| 14 | Kセル |
| 15 | EB蒸発源 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 2 3 C 14/24

C 2 3 C 14/24

N

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

Z

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB18 BA06
CA02 CB01 DA05 DB01 EA02
EC01 EC02 EC03 FA01
4H001 CF01 XA13 XA16 XA56 XB21
YA63
4K029 AA02 AA04 AA07 AA08 AA09
BA51 BD01 CA02 DB03 DB05
DB14 DB18 DB21 EA08 JA02